



(19)

(11) Publication number:

63259075 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application
number: **62089919**(51) Intl.
Cl.: **C23C 14/34 H01L 21/285**(22) Application date: **14.04.87**(30) Priority:
(43) Date of application
publication: **26.10.88**
(84) Designated
contracting states:(71)
Applicant: **NIPPON MINING CO LTD**
(72) Inventor: **SAWADA SUSUMU**
KATO YOSHIHARU
KANANO OSAMU
FUJIOKA MASAOKI
(74)
Representative:**(54) TITANIUM NITRIDE
TARGET AND ITS
PRODUCTION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To produce a high density and high purity titanium nitride target having a low oxygen content by hot pressing titanium nitride powder to high density optionally after mixing with titanium hydride and dehydrogenation and by working the hot pressed body.

CONSTITUTION: Chips obtd. by machining an ingot formed by melting high purity titanium with electron beams are nitrided by heating in a surface nitrided titanium vessel in a high purity nitrogen atmosphere. The resulting titanium nitride powder is hot pressed to $\geq 90\%$ theoretical density ratio after the powder is mixed with titanium hydride and dehydrogenated so as to regulate the ratio of N to Ti as required. The titanium hydride is obtd. by heating the above-mentioned titanium chips in a flow of a gaseous Ar-H₂ mixture. The hot pressed body is then worked into a target. This target is a high density and high purity titanium nitride TiN_x ($x=0.1\text{W}1.0$) target having $\geq 90\%$ theoretical density ratio and $< 2,500\text{ppm}$ O₂ content. The Fe content in the target is preferably reduced to $< 10\text{ppm}$.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-259075

⑪ Int. Cl.

C 23 C 14/34
H 01 L 21/285

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

8520-4K
R-7638-5F

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月26日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 窒化チタンターゲットとその製造方法

⑮ 特 願 昭62-89919

⑯ 出 願 昭62(1987)4月14日

⑰ 発 明 者 沢 田 進 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 日本鉱業株式会社
磯原工場内

⑱ 発 明 者 加 藤 義 春 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 日本鉱業株式会社
磯原工場内

⑲ 発 明 者 叶 野 治 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 日本鉱業株式会社
磯原工場内

⑳ 発 明 者 藤 岡 将 明 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 日本鉱業株式会社
磯原工場内

㉑ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区赤坂1丁目12番32号

㉒ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1 発明の名称

窒化チタンターゲットとその製造方法

2 特許請求の範囲

- 1) 理論密度比90%以上そして O_2 含有量2500 ppm未満の窒化チタン(TiN_x)ターゲット。
- 2) x が0.1~1.0の範囲から選択される特許請求の範囲第1項記載のターゲット。
- 3) ターゲットの鉄含有量が10 ppm未満である特許請求の範囲第1項記載のターゲット。
- 4) 窒化チタン粉末を、必要に応じて N/Ti 比調整のため水素化チタンを添加混合して脱水素した後、理論密度比90%以上までホットプレスし、そしてターゲットに加工することを特徴とする窒化チタン(TiN_x)ターゲットの製造方法。
- 5) 窒化チタン粉末が高純度チタンのエレクトロンビーム溶解インゴットを切削して得られる切粉を高純度窒素雰囲気中で加熱して窒化処理するこ

とにより生成される特許請求の範囲第4項記載の方法。

6) 窒化処理が表面を窒化処理したチタン製容器を用いて行われる特許請求の範囲第5項記載の方法。

7) 水素化チタン粉末が高純度チタンのエレクトロンビーム溶解インゴットを切削して得られる切粉を($Ar + H_2$)気流中で加熱することにより生成される特許請求の範囲第4項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高密度高純度窒化チタンターゲット及びその製造方法に関するものである。本ターゲットによつて、ICデバイスにおける窒化チタン(TiN_x)皮膜を通常的なスパッタリング技術により形成可能となり、バリアーその他の用途への窒化チタン皮膜の応用範囲が広がる。

従来技術

窒化チタンターゲットは、半導体バリアー形成

用に試みに製造されたことはあるが、高純度・高密度のターゲットが現在入手しえないためIC産業で使用されるに至っていない。即ち、従来の窒化チタンターゲットは窒化チタン粉を粉末冶金法で焼結させることにより作製できるが、純度が悪くまたガス成分(酸素)が高く、スパッタ時に割れてしまい、使いものにならないのが実情である。そのため、IC用窒化チタン皮膜は、チタンターゲットを窒素雰囲気下でスパッタする反応性スパッタリング技術に頼らざるをえない。しかし、窒素分圧により生成される膜の性質及びスパッタ速度が大きく変動する。すなわち、窒素分圧の低い範囲ではスパッタ速度は大きいが膜質は悪く、窒素分圧の高い範囲ではスパッタ速度が極めて小さく生産性が悪い。また、膜質のコントロールが難しく、信頼性のある皮膜を再現性良く形成することが仲々出来ない。

チタンの窒化に関しては、窒素雰囲気中でチタンを加熱すれば窒化チタンが得られることは良く知られている。しかし、窒化はごく表面しか起ら

合相として5~22重量%も添加されまた Mo_2C 、 WC 、 VC 等の1種又は複数種の金属炭化物も添加されているため、窒化チタン単味の焼結体の製造目的にはあまり参考とならないが、脱窒により粉末表面の活性化を図つたものと思われる。

いずれにせよ、現在のところ、通常のスパッタリング技術の適用に耐える窒化チタンターゲットは存在せず、またそれに応用しうる先行技術は知られてないと云つてよい。

IC用スパッタリングターゲットの場合、ユーザーの要望に応じた窒化チタン中の窒素の含有率を有するターゲットを作製する必要があり、そのため TiN_x の x 値を任意に変更する技術の確立も必要である。

発明の目的

本発明は、スパッタ時の割れを防止しまた吸蔵酸素放出に伴う弊害を防止する為、90%以上の理論密度比を有し且つ酸素含有量2500ppm未満の、高密度・高純度ターゲットの開発を目的とする。

ないため、窒化チタン粉を得るには窒化と粉碎とを繰返し行うのが従来からの実施法である。そのため、粉調製過程で不純物、特にFe及び O_2 の汚染が進行するのは不可避であり、生成窒化チタン粉はどうしてもFe及び O_2 水準の高いものとなつた。例えば、市販窒化チタン粉の一例は、Fe: 500ppmそして O_2 : 4000~10000ppmの分析値を示す。

窒化チタン粉は焼結性が悪く、加えて上記の通り包蔵ガスが多いため、それを用いて粉末冶金法で焼結させても、焼結強度が上らずまたガス放出のため焼結体の割れが起りやすい。

特開昭61-246334号は、切削工具や耐摩耐食部品更に時計ケース等の金色装飾品の製造を目的としてチタン基焼結材料の製造法を開示している。この技術は、焼結密度を上げるために窒素飽和の窒化チタン粉末を脱窒処理し、この脱窒したものを原料として通常の粉末冶金条件に従い焼結することを骨子とするものである。焼結体の用途が上記のものであることから、NiやCoが結

本発明のまた別の目的は、 TiN_x の x 値を0.1~1.0の範囲で自在に変えることの出来る、上記高密度・高純度ターゲットの製造方法を提供することである。

発明の概要

上記目的に向けて検討を重ねた結果、本発明者等はホットプレス法により高密度焼結体の生成が可能であるとの知見を得るに至つた。窒化チタン粉末はそのチタン含有量が少ない場合(一般に TiN_x : $x=0.5\sim 1.0$)焼結による高密化が困難である。このため、高温化すると $\text{TiN} \rightarrow \text{Ti} + \frac{1}{2}\text{N}_2$ の脱窒が起る。従つて、斯界では窒化チタンの焼結は高温では実施しえないものと広く信じられていた。しかし、本発明者等は窒素雰囲気中1700~1800℃の温度でホットプレスを行うことによりTi量の少ない TiN_x であつても充分に高密化をもたらしうることをここに初めて確認したものである。

更に、重要な知見として、 TiN_x の x の調整のためには水素化チタン(TiH_2)粉末を用いるの

がきわめて好適であることが判明した。窒化チタン粉末と水素化チタン粉末とを目標窒化チタン組成に応じて組合せ、脱水素後ホットプレスを行うことにより N/Ti 比を自在に変更しつつ高密度ターゲットを製造することが可能となる。水素化チタンは粉碎性が良く、窒化チタン粉末と均質に混合し、 N/Ti 比率調整剤として好適である。後の脱水素工程も粉末の表面を活性化させる。

こうした知見の下で、処理工程に由来する鉄及び酸素の汚染を最小限に抑えつつ高純度チタン粉末を原料として調製を行うことにより、高密度・高純度ターゲットを作製することが可能となる。密度は90%理論密度比以上そして O_2 含有量は2500 ppm未満のものが得られる。

斯くして、本発明は、

- 1) 理論密度比90%以上そして O_2 含有量2500 ppm 未満の窒化チタン($TiNx$)ターゲット、及び
- 2) 窒化チタン粉末を、必要に応じて N/Ti 比調整のため水素化チタンを添加混合して脱水素した

性、切粉の厚みの均一性等の観点から旋盤の使用が好ましい。切粉の厚さは、酸素量をなるべく増さずに後の窒化工程が適度に進行しうよう2mm以下とするのが好ましい。更に、厚さが大きすぎると切粉を切削しにくくなることも厚さを2mm以下とする別の理由である。厚さの下限は、かさ密度増加による取扱い体積の増加を考慮して0.05mm厚程度とすることが推奨される。好ましい態様は、 $0.1mm \pm 40\%$ 程度に厚さを揃えることである。表面浄化は、切削時のFe汚染、酸化汚染等を除くため塩酸、硝酸等の好ましくはELS等級以上の酸を用いての酸洗や脱脂によりもたらされる。尚、EB溶解後のインゴットは、Mg、Ca等の不純物は除去精製されるが、Fe及び O_2 品位はほとんど変化しないので、なるべく高純度のスポンジチタンを使うことが肝要である。

出発チタン粉末は、上記のようなEB溶解-切削方法に限定されるものでないことは言うまでもなく、例えばスポンジチタンの精製及びその粉碎、市販チタン粉末の精製といった方法も採用しうる。

後、理論密度比90%以上までホットプレスし、そしてターゲットに加工することを特徴とする窒化チタン($TiNx$)ターゲットの製造方法を提供するものである。

発明の具体的説明

本発明の窒化チタン($TiNx$)ターゲットの製造においては、高純度のチタン粉末を出発原料として使用する。出発原料の純度以上にターゲットの純度を高めることが出来ないの、特にFe及び O_2 について、なるべく高純度のチタン粉末を使用せねばならない。

こうした高純度のチタン粉末を得る簡便な方法の一つは、純度99.99%以上のスポンジチタンをエレクトロンビーム(EB)溶解し、生成EBインゴットから切削によつてチタン切粉を生成し、これを酸洗等により表面浄化することである。この方法により、 $Fe < 10 ppm$ 及び $O \approx 400 \sim 500 ppm$ の高純度チタン粉末(切粉)が入手しうる。切削は、ボール盤、セーパー、旋盤等の工作機械の任意のものを用いて為しうるが、生産

こうして得られた高純度チタン粉末は、一部は窒化処理をそして残部は水素化処理を施される。その比率は、必要とされる水素化チタンの配合比によつて定まる。

窒化処理は、 $1300 \sim 1850^\circ C$ の温度において高純度 N_2 (好ましくは5N以上)雰囲気でチタン粉末を加熱することにより実施される。温度と保持時間により N/Ti (窒化処理により生成される窒化チタンを便宜上 $TiNy$ と表示すると、 y の値)を変えることが出来る。この窒化処理により $TiNy$ ($0.5 < y \leq 1$)の、 Ti 比率の少ない窒化チタンを生成しておき、目標組成に応じて Ti 比率を高めたい時には、後に説明する TiH_2 粉末を所要量添加することが好ましい。但し、窒化処理により生成された $TiNy$ 粉末を直接ホットプレスに供することを妨げるものでない。

窒化処理に当つては、表面が既に窒化されているチタン製容器を用いることが好ましい。その理由は、窒化は発熱反応のため、純チタン製容器を用いると、容器と被窒化チタン粉末との両方で同

時に窒化発熱反応が起こり、温度が過剰上昇するからである。チタン製以外の容器は汚染を招きやすいので用いないことが好ましい。

窒化処理後、生成物は粉碎される。窒化チタンは粉碎性が良好であり、また既に薄肉とされているから、粉碎は容易に行うことが出来る。この点もまた、Fe及び O_2 汚染の抑制に効果的である。粉碎は、Fe及び O_2 汚染を抑制するためAr中Moライニングボールミルを使用して実施することが推奨される。別様にはArグラブボックス内でMo製の乳棒及び乳鉢を用いて行なわれる。粉碎容器も非汚染性ライニングを施したものを使用すべきである。こうして、窒化チタン $TiNy$ （好ましくは $0.5 < y \leq 1$ ）粉末が得られる。

一方で、 N/Ti 比率調整の為のチタン添加剤として水素化チタン(TiH_2)が調製される。水素化は急激な水素吸収のため炉内が負圧となつて危険なため注意を要するが（例えば特公昭50-17956号は水素吸収の激しい層を順次移動させる方式によりこれを回避する）、不活性ガス

ばし、表面の活性化に寄与する。生成するメタルチタンは窒化チタンと反応してその N/Ti 比率を調整する。

この後、 N/Ti 比率を調整した $TiNx$ （ $0.1 \leq x < 1.0$ ）粉末或いは単味 $TiNy$ （ $x = y$ であり、好ましくは $0.5 < x, y \leq 1$ ）粉末はホットプレスにより高密度焼結体に成型される。ホットプレスにおいては、 $TiNx, y$ の x, y の値によつて条件を次の通り変えることが好ましい：

(I) Ti が多い場合

（一般に x, y が $0.1 \sim 0.5$ ）

温度：1250～1400℃

圧力：300 kg/cm²以上

プレス時間：0.5～2 hr

雰囲気：真空

Ti 量が多いので低温でも容易に高密度化する。しかし、温度が高ければ高い程、 Ti が多ければ多い程 O_2 が増える。（ 10^{-5} mbar程度の真空であつても TiO_2 となる）

（特にAr）+ H_2 気流を流すことによりこうした急激な水素化が有効に防止しうることが判明したので、ここでもこの方法を採用することが好ましい。

水素化チタン生成物もまた粉碎される。水素化チタンの粉碎性は良好であり、この点が例えば純チタンの代りに水素化チタンを用いるメリットの一つである。粉碎に当つては、上述した窒化チタンの粉碎の態様に従うべきである。

こうして得られた $TiNy$ 粉末と TiH_2 粉末とは、目標ターゲット組成に依じた然るべき比率で混合される。混合は、例えばV形ミキサを用いることにより実施される。両者の非常に均質な混合体が得られ、この点もまた TiH_2 を使用するメリットの一つである。

混合物は次いで脱水素処理される。これは、 $TiH_2 \rightarrow Ti + H_2$ の反応に基づく。一般に600～700℃の温度において真空中又は不活性ガス（特に N_2 が好ましい）中で脱水素処理は実施される。発生する水素は、粉末表面に還元作用を及

(II) Ti が少ない場合

（一般に x, y が $0.5 \sim 1.0$ ）

温度：1700～1800℃

圧力：300 kg/cm²以上

プレス時間：0.5～2 hr

雰囲気：窒素

Ti 量が少なくなつてくると、高密度化するのに、高温を要する。温度が1700℃を超えると、 $TiN \rightarrow Ti + 1/2 N_2$ の反応が起こり、脱窒する。この脱窒を防ぐため N_2 雰囲気（1気圧）とする。

（注）プレス圧は使用するダイスの耐力によつて決定され、高耐力のものが使用しうる場合には高いプレス圧を採用する。

こうして得られたホットプレス焼結体は90%以上の理論密度比を有し、これを機械加工することによりターゲットが得られる。

得られるターゲットは、上記の通り高密度であると同時に高純度原料を用い且つ工程中の汚染を最小限に抑制するようにしたので、 $O_2 < 2500$ ppm（ $Fe < 10$ ppm）の包蔵ガスの少ない高純

度のものである。

本方法において、窒化処理により得られる窒化チタン $TiNy$ は、そのままでもホットプレスされるが、好ましくは水素化チタン TiH_2 と混合-脱水素したものをホットプレスの方がよい。ターゲット目標組成 $TiNx$ より Ti が少なめの $TiNy$ (即ち $y > x$)を作製しそして $(y - x)$ 分を TiH_2 で補充する($x = y = 1$ の時以外)。こうすることにより、脱水素時の水素作用が有効に利用しうる。

実施例 1

E B溶解 Ti インゴットを旋盤により 0.1 mm 厚みに切削して得られた Ti 切粉($Fe < 10\text{ ppm}$)を酸洗及び乾燥後、その一部を表面を窒化処理したチタン製容器に入れ、これを炉内にセットした。

炉内を 10^{-5} Torr のオーダまで真空排気後、窒化処理のため、 6 N の超高純度 N_2 ガスを炉内に 1 気圧まで導入した。炉温を $700^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温し、 1400°C に 1 時間保持した。冷却後、窒化処理物を取り出し、 Ar グラブボックス内で Mo

圧 力 : $300\text{ kg}/\text{cm}^2$

保持時間 : 40 分

真 空 : $7 \times 10^{-6}\text{ Torr}$

の条件でホットプレスした。

焼結後、機械加工により仕上げたターゲットは、 $TiNx$ ($x = 0.2$)であり、 O_2 含有量 2300 ppm そして理論密度比 97% であつた。 Fe 含有量は 10 ppm 未満で出発原料と変らなかつた。

実施例 2

実施例 1 において、窒化の条件を変えて異つた組成の $TiNy$ を調製した点を除いて、同様に処理した。生成ターゲットの O_2 含有量及び密度を測定した。条件を結果を表 1 に示す。

表 1

窒化条件	生成 $TiNy$	ターゲット O_2 量	密度
$1400^\circ\text{C} \times 5\text{ hr}$	$y = 0.82$	2400 ppm	96%
$1600^\circ\text{C} \times 1\text{ hr}$	$y = 0.85$	2450 ppm	95%

実施例 3

様々の N/T 比率を有する窒化チタン粉末をホ

製乳樹及び乳鉢を用いて粉砕し、 -200°C メツシユに篩別した。生成窒化チタン $TiNy$ は、 $y = 0.8$ のものであり、 900 ppm の酸素含有量を有した。

一方、上記 Ti 切粉の残部を、 $Ar + H_2$ の混合気流($Ar\ 50\% + H_2\ 50\%$)中に置き、 $400^\circ\text{C} \times 3\text{ hr}$ の条件で水素化処理した。冷却後、上記と同様の方法で粉砕し、 -200°C メツシユに篩別した。生成水素化チタン(TiH_2)粉の酸素含有量は 500 ppm であつた。

$TiNy$ 粉 1400 g と TiH_2 粉 2500 g とを V 型混合器で混合し、炉内に入れ、 10^{-5} Torr 台まで真空排気後昇温させた。 H_2 ガスの発生のため 400°C 程度から炉内圧力は 2 Torr まで高くなつたが 680°C で 2.5 Hr 保持すると炉内圧力は再び 10^{-4} Torr 台へ復帰した。これは TiH_2 が完全に解離したためである。こうして、混合粉の脱水素を完了した。

冷却後、混合粉をホットプレスダイスに充填し、

温 度 : 1250°C

ットプレス条件を変え、ホットプレスした。生成ターゲットの O_2 含有量及び密度を次の表 2 に示す。

表 2

材 料	プレス条件	ターゲット O_2 量	密度
$TiN_{0.2}$	1250°C 真空	2300 ppm	97%
$TiN_{0.4}$	1350°C 真空	2400 ppm	92%
$TiN_{0.6}$	1800°C N_2	2400 ppm	94%
$TiN_{1.0}$	1800°C N_2	2200 ppm	91%

比較例 1

市販の TiN 粉末($O_2 = 4000\text{ ppm}$ 、 $Fe = 500\text{ ppm}$)を用いて 1800°C で N_2 雰囲気中ホットプレスしたが、強度が上らず、密度不足となつた。従つて、純度の悪い原料を使えば純度の悪いターゲットしかできず $O_2 < 2500\text{ ppm}$ 、 $Fe < 10\text{ ppm}$ を満足できない。

比較例 2

ホットプレスの条件を下表の通りとすると、 O_2 が増加したり、密度不足だつたり、脱炭が起こつ

たりして良好なターゲットは得られなかつた。

表 3

材 料	ホットプレス条件	ターゲット O ₂ 量	密 度	脱膜の有無
TiN _{0.2}	1600℃ 真空	5000 ppm	98%	有
TiN _{0.2}	1700℃ N ₂	5500 ppm	99%	無
TiN _{0.8}	1700℃ 真空	2350 ppm	93%	有
TiN _{0.8}	1300℃ 真空	2000 ppm	78%	無
TiN _{1.0}	1800℃ 真空	2200 ppm	91%	無

発明の効果

- ① スパッター時の割れ、ガス発生が少なく、使用に耐える。
 - ② 不純物が少ないので、IC部品として使用可能である。
 - ③ 反応性スパッタリングの必要がない。
 - ④ N含有量の異なる膜を、得ることができる。
- こうして、これまで使用されなかつたIC用途に窒化チタンターゲットを用いてスパッタリングにより成膜することが可能となつた。